

PAT-NO: JP359202228A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59202228 A
TITLE: NONGLARE MOLDING AND ITS PRODUCTION
PUBN-DATE: November 16, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MASEDA, KUNIHIRO	
SAKAOKA, AKIRA	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI MONSANTO CHEM CO N/A	
MEIKI JUSHI KOGYO KK	N/A

APPL-NO: JP58075900

APPL-DATE: April 28, 1983

INT-CL (IPC): C08J007/00 , B29C001/00 , C08J007/04 , B32B027/00

US-CL-CURRENT: 264/344

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a molding excellent in non-glaringness, scratch resistance, and solvent resistance, by cleaning the surface of a resin molding, roughening this surface to a specific roughness, and forming a thin film of an organopolysiloxane resin thereon.

CONSTITUTION: A thermoplastic resin, e.g., polyolefin, polystyrene or polyvinyl chloride, is formed into a smooth-surfaced molding and the surface is cleaned. The area to be roughened is subjected to sand blasting, and the surface roughening is performed to such an extent that the ten-point average roughness as measured according to JIS-B0601 is 50~500 μ (reference length: 25mm). This surface is coated with a solution containing a hydrolyzate of an organotri-alkoxysilane, e.g., methyltrimethoxysilane, and a curing agent, e.g., sodium naphthenate, and heated at about 80°C or above for about 1min to form a thin film with an average thickness \leq about 20 μ , comprising the organopolysiloxane resin.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑯ 公開特許公報 (A)

昭59-202228

⑮ Int. Cl.³C 08 J 7/00
B 29 C 1/00
C 08 J 7/04
// B 32 B 27/00

識別記号

101

府内整理番号
7446-4F
6670-4F
7446-4F
7112-4F

⑯ 公開 昭和59年(1984)11月16日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑯ 防眩性成形品およびその製造方法

⑰ 特 願 昭58-75900

⑰ 出 願 昭58(1983)4月28日

⑰ 発明者 間瀬田邦弘

東京都足立区鹿浜2丁目26番7
号

⑰ 発明者 坂岡章

川口市東領家5丁目19番19号
⑰ 出願人 三菱モンサント化成株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号
⑰ 出願人 メイキ樹脂工業株式会社
東京都足立区舎人町2758番地の
1
⑰ 代理人 弁理士 長谷川一 外1名

明細書

1 発明の名称

防眩性成形品およびその製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 热可塑性樹脂製の防眩性成形品において、この成形品表面の少なくとも一部分は、JIS B 0601に準拠して測定した十点平均粗さが50～500ミクロン(基準長さ25mm)の範囲の粗さに粗面化されており、かつ、この粗面化された表面に、平均厚さ20ミクロン以下の硬化させたオルガノポリシロキサン系樹脂の薄膜が形成されてなることを特徴とする防眩性成形品。

(2) 成形品が車輌用メーターカバーであることとを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項記載の防眩性成形品。

(3) 热可塑性樹脂より防眩性成形品を製造するにあたり、まず、成形品表面の少なくとも一部分が、JIS B 0601に準拠して測定した十点平均粗さが50～500ミクロン(基準

長さ25mm)の範囲の粗さに粗面化されてなる成形品を調製し、ついで、この成形品の表面に付着する油脂分を洗净除去し、続いて、成形品の粗面化された表面に、有機トリアルコキシシランの加水分解物、硬化剤を含む混合物を塗布し、加熱硬化させてオルガノポリシロキサン系樹脂の薄膜を形成することを特徴とする、防眩性成形品の製造方法。

(4) 成形品の表面に付着する油脂分を洗净する操作直前に、成形品をアニーリングすることを特徴とする、特許請求の範囲第(3)項記載の防眩性成形品の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、防眩性成形品およびその製造方法に関するものである。更に詳しくは、热可塑性樹脂よりなり、少なくとも一部分が透明な成形品であつて、この成形品は防眩性が優れ、かつ、耐擦傷性、耐溶剤性にも優れた表面を有する成形品、およびこのような成形品の製造方法に関するものである。

然可塑性樹脂材料は、成形品に加工し易い、樹脂の種類によつては透明性、耐衝撃性が優れている、成形品は堅密である等の長所があるため、これら長所を生かして、多方面に広く使用されている。しかし、成形品表面は光鏡を反射してまぶしい、硬度不充分で傷がつきやすい、また、溶剤や油との接触で膨潤、溶解をおこしやすいなどの欠点があり、実用上の障害になつてゐる。

例えば、透明な柔軟可塑性樹脂材料製の車輪用メーターカバーは、多くの場合表面が平滑であるため、光線が表面で反射され肉眼にはまぶしく、メーターカバー内側のメーターを読みとれないことがある。また、車輪用メーターカバーは、その表面に、油で汚れた布、作業手袋等のほか、各種工具類が収藏されることがある。上のような使用態様におかかる車輪用メーターカバーは、メーターをカバーする部分は透明であること、成形品表面全体が防眩性、耐擦傷性、耐溶剤性に優れている必要がある。

る成形品、およびこの成形品の製造方法を提供することを目的として、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至つたものである。

しかしして本発明の要旨とするところは、熱可塑性樹脂製の防眩性成形品において、この成形品表面の少なくとも一部分は、JIS B 0601に準拠して測定した十点平均粗さが50～500ミクロン（蒸発長さ25mm）の範囲の粗さに粗面化されており、かつ、この粗面化された表面に、平均厚さ20ミクロン以下の硬化させたオルガノボリシリコキサン系樹脂の薄膜が形成されてなることを特徴とする防眩性成形品に存する（第一発明）。更に本発明の要旨とするところは、熱可塑性樹脂より防眩性成形品を製造するにあたり、まず、成形品表面の少なくとも一部分が、JIS B 0601に準拠して測定した十点平均粗さが50～500ミクロン（蒸発長さ25mm）の範囲の粗さに粗面化されてなる成形品を調製し、ついで、この成形品の表面に付着する油脂分を洗浄除去し、続いて、成形品の粗

従来、熱可塑性樹脂製成形品の防眩性を改良する方法としては、

(1) 成形品の表面を粗面化する方法

問 平滑な成形品の表面に、微粉末を配合した薄膜を形成する方法。

等が提察されていた。

しかしながら、上記①の方法は、成形品の透明性が犠牲になるばかりでなく、成形品表面の耐擦傷性、耐溶剤性を改良することができない、という欠点がある。上記②の方法は、薄繊を形成する材料を選択すれば、成形品表面の耐擦傷性、耐溶剤性を改良することはできるが、防眩性を改良するには微粉末の配合量を多くしなければならず、成形品の透明性が犠牲になるという欠点がある。

本発明者は、かかる状況にあつて、然可塑性樹脂材料よりなり、少なくとも一部分が透明である成形品にあつて、防眩性に優れ（光線が当つても好ましく亂反射し、まぶしくないこと）、かつ、耐擦傷性、耐溶剤性に優れた表面を有す

面化された表面に、有機トリアルコキシランの加水分解物、硬化剤を含む混合物を塗布し、加熱硬化させてオルガノポリシロキサン系樹脂の薄膜を形成することを特徴とする、防眩性成形品の製造方法に存する（第二発明）。

本発明において成形品とは、二輪車、三輪車、四輪車、ブルドーザー、フォークリフト等の車輛のメーターカバー、航空機、船舶等のメーターカバー、ステレオ、テープレコーダー、レコードプレイヤー等の錠板、定規等をいうが、これら例示されたものに限定されるものではない。

本発明に係る成形品は、全体が透明材料よりなるものや、第1図に平面略図として示したように、少なくとも一部分に透明部分を有する成形品等をいう。

本発明に係る成形品は、前記熱可塑性樹脂材料を原料とし、射出成形法、圧縮成形法、押出成形法、注塑成形法等によつて製造することができる。

本発明に係る成形品は、成形品の表面の防護性を發揮させたい個所を粗面化する。粗面化する個所は、成形品の形状、用途に応じて、適宜選ぶことができる。例えば、平板状成形品の場合は一方の表面、八面体状成形品の場合は四つの面、というように選ぶことができる。

できる。

成形品表面を粗面化する程度は、成形品の形状、用途等によつて種々選ぶことができる。本発明者らの実験によれば、粗さが余り細かすぎると、防護性が充分に発揮されないので好ましくなく、粗さが余り粗すぎる場合は、成形品の透明性が悪くなり好ましくない。好ましい範囲は、成形品の表面粗さがJIS B 0601に準拠して測定した十点平均粗さとして、50～500ミクロン(基準長さ2.5mm)範囲がよいことが判つた。

本発明に係る防護性成形品を製造するには、上記方法で製造した成形品の粗面化された表面に、硬化されたオルガノポリシロキサン系樹脂の薄膜を形成する。この際、ただちに上記薄膜を形成すると、均一な薄膜とし得ないという問題がおこる。このため、粗面化された成形品表面を洗浄し、油脂分を除去する、洗浄操作を行なう必要がある。

成形品につき洗浄操作を行なう前に、アニ-

成形品の表面を粗面化するには、(i)表面の平滑な成形品をまず製造し、粗面化したい個所をサンドブラスト法、グリッドブラスト法等で粗面化する方法。(ii)成形品製造用型の所望の面を、グリッドブラスト法、ショットビーニング法、ローレット加工法等によりあらかじめ粗面化しておき、この金型を使って成形品を製造する方法。の二つの方法が挙げられる。

成形品を押出成形法で製造する場合には、上記(i)の方法を採用するのがよく、成形品を射出成形法、圧縮成形法または注入成形法等で製造する場合には、上記(ii)の方法、(iii)の方法のいずれの方法を採用してもよい。同一成形品を多量製造する場合には、所望の面を粗面化した金型を用い、射出成形法によつて製造するのが好ましい。

なお、射出成形法によるときは、インサート成形技法、その他特殊な技法を組み合せて、金属製ボルトを一体とした成形品、一部分が透明で残りは不透明な成形品等を製造することも、

リング操作を行うこともできる。この成形品のアニーリングは、成形品の内部に残存する成形歪を緩和することを目的とするものである。このアニーリングを行なうと、成形品を実際に使用している際に、成形品にクラックが発生したり、成形品が変形したり、破損したりするのを防止することができる。

成形品のアニーリングを行なう条件は、60～120℃の範囲内で行なうのがよい。アニーリング温度が余り低すぎると、アニーリングの時間が長くなりすぎたり、時間を長くしてもアニーリングの効果が発揮されないので、好ましくない。逆に、アニーリング温度が余り高すぎると、成形品の変形がおこることもあるので、好ましくない。アニーリングする温度、時間は、合成樹脂材料の種類、成形品の形状、成形条件等を勘案して、種々選ぶことができる。

成形品について行なう洗浄操作は、成形品表面に付着する油脂分を洗浄除去し、粗面化された成形品表面にオルガノポリシロキサン系樹脂

製の被膜を形成するための溶液を、ほぼ均一に付着させることを目的とするものである。

成形品について行なう洗浄操作は、水に親油性界面活性剤を溶解した洗浄液を用いて洗浄するのが好ましいが、このほか 100°C 以上の水蒸気、成形品に悪影響を与えない有機溶媒またはその蒸気を用いることもできる。これら洗浄液を容器に入れ、超音波洗浄機で小さな気泡を発生させ、成形品をこの洗浄液の中に浸漬し、気泡を成形品表面に當てたり、高温の蒸気を成形品表面に當てて、洗浄するのがよい。洗浄操作は、必要があれば一回だけではなく、二回、三回と、繰返し行なうのが好ましい。

上記洗浄操作終了後の成形品は、その表面に洗浄液が残らないように乾燥する。乾燥は、恒温恒湿室内に放置した自然乾燥、減圧乾燥室内に入れての強制乾燥等によることができる。

本発明に係る防眩性成形品を製造するには、上記方法で洗浄操作を終了した成形品の粗面化された面に、有機トリアルコキシランの加水

分解物、硬化剤を含む混合物を塗布し、加熱硬化させて、ポリオルガノシロキサン系樹脂の薄膜を形成する。

本発明において、ポリオルガノシロキサン系樹脂とは、次の一般式(I)、すなわち

R Si(OR')₂ 1/

〔(1)式において、Rは炭素数1～4のアルキル基もしくはアルケニル基、またはフェニル基であり、R'は炭素数1～5のアルキル基である。〕で表わされるアルキルトリアルコキシラン、アルケニルトリアルコキシランおよびフェニルトリアルコキシランよりなる群から選ばれた少なくとも1種の有機トリアルコキシランの加水分解物と、硬化剤、場合によつては他の成分も加えて、硬化させた樹脂をいう。

有機トリアルコキシシランの具体例としては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブロキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキ

シシラン、ブチルトリメトキシシラン等の炭素数／＼の低級アルキルトリ低級アルコキシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン等のアルケニルトリ低級アルコキシラン；またはフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のフェニルトリ低級アルコキシラン等を挙げることができる。

また、これらの有機トリアルコキシランに
対して4.0モルより低い割合でジメチルメト
キシラン、ジフェニルエトキシシラン等の有
機ジアルコキシランまたはテトラエトキシシ
ラン、テラブロトキシシラン等のケイ酸エステ
ルを、混合使用することもできる。

上記有機トリアルコキシランは、加水分解して用いられる。有機トリアルコキシランの加水分解は、通常有機トリアルコキシランをその100重量部あたり50重量部以上の炭素数1~4のアルコール中で、酸触媒の存在下に20~80°Cの温度で、約0.5~1.5当量の水

を加えて行なわれる。このような加水分解方法によれば、得られた加水分解生成物は、有機トリアルコキシシランの単なる加水分解物の他に、これらが幾分縮合した初期縮合物をも、含んでいることが知られている。もちろん、本発明では、これら初期縮合物を含んでいる加水分解物を用いることができる。

上記有機トリアルコキシシランの加水分解物を硬化させるのに、硬化剤（触媒）を用いる。硬化剤の具体例としては、アルミニウム、ナフテン酸、オクチル酸、アルミニウム等の金属塩があげられ、アルミニウムリチウム、アルミニウム酸ナトリウム、アルミニウムカリウム、ナフテン酸鉄、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸鉛、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸マグネシウム、ナフテン酸カリウム、ナフテン酸ナトリウム、オクチル酸亜鉛、オクチル酸コバルト、アルミニウムリチウム、アルミニウム酸ナトリウム、アルミニウム酸カリウム等があげられる。

上記硬化剤の好適な使用割合は、有機トリアルコキシシランの加水分解物 / 100 重量部に対し、0.01 / ~ / 10 重量部の範囲である。この下限より少ないとには、硬化剤を用いたことによる効果が殆んど期待できず、上限より多いときは、これ以上加えても硬度は増大しないばかりでなく、薄膜形成用液の粘度が上昇し、寿命が短くなつたり、形成した薄膜が失透したりするので、好ましくない。

上記有機トリアルコキシシランの加水分解物、硬化剤との混合物に、場合によつては少量の他の成分を加えることができる。この他の成分としては、ヘキサメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、トライメチロールメラミン等のエーテル化メラミン；ビニルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等の有機けい素化合物等の重合体等があげられる。

成形品の粗面化された表面に、薄膜形成用組成物を塗布するには、有機トリアルコキシシラン

の加水分解物、硬化剤を含む混合物を、溶剤に溶解して溶液として使用するのが好ましい。使用しうる溶剤としては、上記有機トリアルコキシシランの加水分解物、硬化剤、配合された他の成分を溶解するものであつて、成形品に対して密接な密接を与えない溶剤を選ぶのがよい。これらの具体例としては、エタノール、プロパンノール、ブタノール等の低級アルコール類の単独もしくはこれららの混合物があげられる。更に、酢酸のような有機酸系溶剤、メチレンクロライドのような塩素系溶剤、アセトン、メチルイソプロピルケトン、メチルエチルケトンのようなケトン系溶剤、酢酸エチルエチル、酢酸ブチルエチルのようなエスチル系溶剤、トルエン、キシレンのような芳香族系溶剤、ジオキサンのようなエーテル系溶剤をあげることができ、これらは単独でまたは二種類以上を組み合せて使用することができる。

薄膜形成用組成物を溶解した溶液は、固体物の濃度を5~50重量%とするのが好ましい。

成形品の粗面化された表面に、上記溶液を塗布するには、この溶液中に成形品を浸漬するか、またはこの溶液をかけ塗り、スプレー法、フローコート法で塗布する方法を採用できる。塗布したのち、加熱することによつて薄膜形成用組成物の架橋反応を進行させること。

架橋反応は、20℃以上の温度で1分間以上、好ましくは80℃~200℃の温度範囲で2分~20時間の範囲で進行することができる。

このようにして形成する硬化させたオルガノポリシロキサン系樹脂の薄膜は、その平均厚さを20ミクロン以下、好ましくは4~8ミクロンとするのがよい。これは、薄膜が余り薄くなるときは、成形品表面の耐擦傷性、耐溶剤性を向上させることができないので好ましくなく、余り厚すぎるときは、成形品の防眩性が低下するので好ましくない。

薄膜の厚さを上の範囲にするには、薄膜形成用組成物を溶解した溶液の濃度、塗布方法、塗布回数等により調節することができる。

なお、成形品の表面に形成する薄膜の平均厚さは、成形品の表面積、表面に塗布した溶液の固体分の量から、計算によつて求めた値を意味する。

このようにして得られる硬化させたオルガノポリシロキサン系樹脂の薄膜が形成された成形品は、次のような特別に顕著な効果を有し、その工業的利用価値は極めて大である。

- (1) 本発明に係る防眩性成形品は、表面に光線が当つても粗面化された面で好ましく乱反射され、肉眼にまぶしくなることはなく、優れた防眩性を発揮する。
- (2) 本発明に係る防眩性成形品は、成形品表面を単に粗面化させただけの成形品に較べて、格段に優れた透明性を有する。
- (3) 本発明に係る防眩性成形品の薄膜の形成された表面は、爪で強く擦つても、傷はつきにくく、耐擦傷性に優れている。
- (4) 本発明に係る防眩性成形品の薄膜の形成された表面は、薄膜の形成されていない成形品

表面を失透させるような溶剤を接触させても、失透したり、変質したりすることがない。

以下、本発明に係る防眩性成形品の製造方法およびその効果について、実験例、比較例によつて説明するが、本発明は、その要旨を越えないと限り、以下の例に限定されるものではない。

実験例 /

〈表面の粗面化された成形品の製造〉

第1図に平面略図として示した、車輪用マーカーパーを成形した。図において、1、2はそれぞれ透明材料よりなる部分(透明部分)、3は不透明材料よりなる部分(不透明部分)、4、5はそれぞれ透明部分と不透明部分との接合部である。成形品の全長は、27cm、透明部分の厚さ2mm、不透明部分の厚さ3mm、接合部は二字型の段とし、透明部分との接合面積を大きくしている。

上記成形品のうち、透明部分を、ABS樹脂により、あらかじめ射出成形法(キヤビティの一方の表面側は、JIS B 0601に準拠して測定

した十点平均粗さ100ミクロン(基準長さ25mm)の粗さに粗面化した金型を使用した。)によつて成形した。

この透明部分を、他の射出成形金型にインサートし、黒色に溶色したABS樹脂により、成形した。この際金型として、キヤビティの一方の表面側がJIS B 0601に準拠して測定した十点平均粗さ100ミクロン(基準長さ25mm)の粗さに粗面化されたものを用い、透明部分の粗面化された面を、この金型の粗面化された面において、インサートした。

得られた成形品は、一方の表面全面に、金型の凹凸が伝写されたものである。

上の方法で得られた成形品を、80℃に温度調節したオーブンに入れ、20分間放置し、アーリングした。

ついで、この成形品を親油性界面活性剤を溶解した洗浄液に浸漬し、超音波洗浄機(㈱鶴見、HGM-2型を使用)によつて、洗浄操作を行ない、温度20±3℃、相対湿度50%とした恒温室内に放置して、乾燥した。

〈薄膜の形成〉

エタノール250重量部に対して、メチルトリエトキシシラン200重量部、0.02規定塩酸70重量部を加え、30±5℃の温度で60分間搅拌を行ない、加水分解結合物原液を得た。この原液を、ローブタノールで稀釈することによつて、円形分離度を30%に調節した。

上の液に、この液の円形分100重量部に対して2.5重量部のナフテン酸ナトリウムと、10重量部の水酢酸を加えて、薄膜形成用の溶液を得た。

前記成形品の粗面化された表面に、上記溶液をスプレイ法で散布し、直ちに90℃で2時間加熱し、熱橋反応をおこさせ、硬化した薄膜を形成した。硬化した薄膜の平均厚さは、約6ミクロンであった。

第2図に、第1図のII-II部分における部分拡大断面図を示した。図において、6は透明材料よりなる部分、7は硬化した薄膜である。

〈諸性質〉

上のようにして得られた成形品の透明部分につき、平行光線透過率を測定した(スカラ試験機(㈱鶴見、HGM-2型を使用))。結果を、第1表に示す。

この成形品の裏側に、表面から1cm離して白紙に印刷した4号の活字が読めるか否か、肉眼で判定した。結果を第1表に示す。

また、粗面化された表面にあらゆる角度から光線を当てて、肉眼にまぶしさを感じるか否か、肉眼で判定した。結果を第1表に示す。

更に、薄膜表面上に、メチレンクロライド、メチルエチルケトン、酢酸エチルエステル、キシレン、ジオキサンを大粒の滴としておき、30分間放置したのち、ふきとつて外観変化を肉眼で観察した。いずれの場合も、外観異常は全く認められなかつた。

更にまた、薄膜表面を爪で強く擦つても、傷はつかなかつた。

比較例1

実施例1で成形したと同じ形状の成形品を、
キヤビティ表面の平滑な金型で成形した。

得られた成形品について、実施例1における
と同様にして、平行光線透過率、活字のよみ取り、
まぶしさを感じるか否かの試験を行なつた。
結果を第1表に示す。

比較例2

実施例1で成形したと同じ形状の成形品で、
硬化した薄膜を形成しないものについて、実施
例1におけると同様にして、平行光線透過率、
活字のよみ取り、まぶしさを感じるか否かの試
験を行なつた。結果を第1表に示す。

更に、成形品の粗面化された面に、メチレン
クロライド、メチルエチルケトン、酢酸エチル
エステル、キシレン、ジオキサンを大粒の滴と
しておき、30分間放置したのち、ふきとつて
外観変化を肉眼で観察した。

成形品表面には、全ての溶媒の跡が残り、外
観変化が認められた。

第1表

項目 番号	平行光線透 過率 (%)	活字よみ取り	まぶしさを感じる か否かの試験
実施例1	80.8	活字はよくよみ取れ た。	あらゆる方向から光 線をあてても、まぶ しくない。
比較例1	92.6	透明なガラス板を通 して読むときと同じ。	光線が入射する方向 と反対側は、極めて まぶしい。
比較例2	11.1	活字は全く読みとれ ない。	あらゆる方向から光 線をあてても、まぶ しくない。

第1表より、次のことが明らかである。

- ① 本発明に係る成形品は、透明性に優れてい
る。
- ② 本発明に係る成形品は、成形品表面で光線
が好ましく乱反射し、肉眼にまぶしさを与
えない。
- ④ 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る防眩性成形品の一例
の平面諸図、第2図は第1図のII-II部分にお

ける部分拡大縦断面図である。

図において、1、2、6はそれぞれ透明材料
よりなる部分、3は不透明材料よりなる部分、
4、5はそれぞれ透明材料よりなる部分と不透
明材料よりなる部分の接合部、7は硬化した薄
膜である。

出願人 三菱モンサント化成株式会社

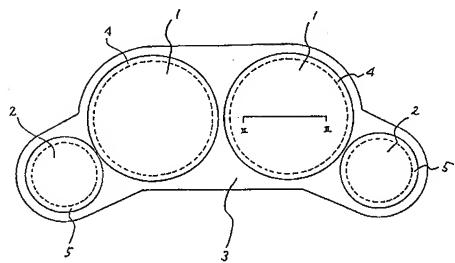
代理人 メイキ樹脂工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか/名)



第 1 図



第 2 図

